

(19)



JAPANESE PATENT OFFICE

PATENT ABSTRACTS OF JAPAN

(11) Publication number: **06059502 A**

(43) Date of publication of application: **04 . 03 . 94**

(51) Int. Cl **G03G 9/087**

(21) Application number: **03215865**

(22) Date of filing: **01 . 08 . 91**

(71) Applicant: **RICOH CO LTD**

(72) Inventor: **ORIHARA MOTOI  
KURAMOTO SHINICHI  
HAGIWARA TOMOE**

**(54) ELECTROSTATIC CHARGE IMAGE DEVELOPING  
TONER**

**(57) Abstract:**

**PURPOSE:** To provide a toner excellent in transparency and color reproducibility which can be used for oilless fixing with Teflon rollers and causes no filming to a photosensitive body or developing sleeves.

**CONSTITUTION:** The toner has  $\cong 10^4$  dyne/cm<sup>2</sup> storage

elasticity modulus G' and loss elasticity modulus G'' at 150°C, and 0.1 to  $5 \times 10^3$  paWsec apparent viscosity. The obtd. toner has excellent transparency and color reproducibility and can be applied for oilless fixing with Teflon rollers. The toner causes no filming to a photosensitive body or developing sleeves.

**COPYRIGHT:** (C)1994,JPO&Japio

X

(19) 日本国特許庁 (JP)

(12) 公開特許公報 (A)

(11) 特許出願公開番号

特開平 6 - 5 9 5 0 2

(43) 公開日 平成6年(1994)3月4日

(51) Int. Cl. <sup>5</sup>	識別記号	庁内整理番号	F I	技術表示箇所
G 0 3 G	9/087		G 0 3 G	9/08 3 2 1

審査請求 未請求 請求項の数 2

(全 6 頁)

<p>(21) 出願番号 特願平3-215865</p> <p>(22) 出願日 平成3年(1991)8月1日</p>	<p>(71) 出願人 000006747 株式会社リコー 東京都大田区中馬込1丁目3番6号</p> <p>(72) 発明者 折原 基 東京都大田区中馬込1丁目3番6号 株式会社リコー内</p> <p>(72) 発明者 倉本 信一 東京都大田区中馬込1丁目3番6号 株式会社リコー内</p> <p>(72) 発明者 萩原 登茂枝 東京都大田区中馬込1丁目3番6号 株式会社リコー内</p>
---	--

(54) 【発明の名称】 静電荷像現像用トナー

(57) 【要約】

【目的】 透光性や色再現性に優れ、かつオイルレスでテフロンローラー定着に適応できるトナーを提供することにある。また、感光体、現像スリーブなどに対するフィルミングを起こさないトナーを提供すること。

【構成】 150℃での貯蔵弾性率  $G'$ 、及び損失弾性率  $G''$  がそれぞれ  $10^4$  dyne/cm<sup>2</sup> 以上で、かつ見掛け粘度が  $0.1 \sim 5 \times 10^3$  Pa·sec であるという条件があれば、透光性や色再現性に優れ、かつオイルレスでテフロンローラー定着に適応できるトナーが得られ、また感光体や現像スリーブなどに対するフィルミングを起こさないトナーを得ることができる。

## 【特許請求の範囲】

【請求項1】 少なくとも結着樹脂、着色剤、及び離型剤からなるトナーであって、該トナーの150℃における貯蔵弾性率 $G'$ 、及び損失弾性率 $G''$ がそれぞれ $1 \times 10^4$  dyne/cm<sup>2</sup>以上で、かつ見掛け粘度が0.1乃至 $5 \times 10^3$  Pa·secであることを特徴とする静電荷現像用トナー。

【請求項2】 少なくとも結着樹脂、着色剤、及び離型剤からなるトナーにおいて、溶融混練前の結着剤軟化点が95℃以上であることを特徴とする請求項1に記載の静電荷現像用トナー。

## 【発明の詳細な説明】

## 【0001】

【産業上の利用分野】 本発明は、透光性を有し、かつ、オイルレス定着性に優れるトナーに関するものである。また、感光体、現像スリーブなどに対するフィルミングを起こさないトナーに関するものである。

## 【0002】

【従来の発明】 市場には電子写真技術を使用したカラー複写機はあるが、画像の色再現性や光沢、透明性が要求され、かつ安定したオフセット現象のない定着品質が必要なため、シリコンオイルを塗布するシリコンローラー定着が主流を占めている。シリコンローラー定着においては、①オイル塗布装置などが必要なため装置が大きくなる、②消費電力が多くなる、③ユーザーがシリコンオイルを補給しなければいけない、④画像の保存性が悪いなどの問題がある。一部に、テフロンローラーと離型剤を含有するトナーを使用したオイルレスカラーシステムも上市されているが、色再現性や透明性が劣りため用途が色別カラーの範囲に留まっており、またOHPを使用した時のスクリーン上での色再現性は著しく劣る。また、感光体、現像スリーブなどに対するフィルミングに関して、その防止手段として①結着樹脂の強度及び耐熱性の向上、②離型剤及び極性制御剤の分散性向上による方法が知られているが、従来技術のまま①を実施すると定着不良が生じるなどの問題があり、また②を実施すると、トナー画像が一部の定着ロールやその他の部材に転移し、これが次の複写紙基体上に転写される、いわゆるオフセット現象が生じるなどの問題があった。

## 【0003】

【発明が解決しようとする課題】 本発明は、上述した技術的背景に基づいてなされたものであって、その目的は透光性や色再現性に優れ、かつオイルレスでテフロンローラー定着に適応できるトナーを提供することにある。また、感光体、現像スリーブなどに対するフィルミングを起こさないトナーを提供することにある。

## 【0004】

【課題を解決しようとする手段】 本発明者らは、トナーのレオロジー特性に関し検討を重ねた結果、150℃での貯蔵弾性率 $G'$ 、及び損失弾性率 $G''$ がそれぞれ $10^4$  dyne/cm<sup>2</sup>以上で、かつ見掛け粘度が0.1～ $5 \times 10^3$  Pa·s

ecであるという条件があれば、透光性や色再現性に優れ、かつオイルレスでテフロンローラー定着に適応できるトナーが得られ、また感光体や現像スリーブなどに対するフィルミングを起こさないトナーを得ることができるという結論に達した。トナーの貯蔵弾性率 $G'$ 、及び損失弾性率 $G''$ がそれぞれ $10^4$  dyne/cm<sup>2</sup>より小さければ、耐オフセットの効果が無い。また、トナーの見掛け粘度0.1 Pa·secより小さければやはり耐オフセットの効果が見られない。また、トナーの見掛け粘度 $5 \times 10^3$  Pa·secより大きければ、耐オフセットの効果はあるものの、低温での定着性が悪化したり、透光性が悪化したりする傾向が見られる。ここで、本発明の測定法について述べる。

【0005】 (1) 貯蔵弾性率( $G'$ )、損失弾性率( $G''$ )の測定

本発明のトナーの動的粘弾性の測定には、(米)REOMETRICS, INC製レオメトリックスダイナミックスペクトロメーターRDS-7700型のレオメーターを使用した。測定条件は、周波数 $\omega = 10$  rad/secに固定し、歪率は自動とした。この条件下で温度を100℃から200℃まで昇温し、温度依存性測定を行った。この測定結果から150℃の時の貯蔵弾性率( $G'$ )、及び損失弾性率( $G''$ )を求め、これを該試料の温度に対する $G'$ 、 $G''$ とした。

## 【0006】 (2) 見掛け粘度の測定

本発明のトナーの見掛け粘度の測定には、島津製作所製の高化式フローテスターCFT-500C型を使用した。測定条件には、直径×長さ=0.5×1mmのノズル及び断面積=1cm<sup>2</sup>のプランジャーを使用し、荷重=10 kg、昇温速度=3℃/min、余熱時間=200 sec、スタート温度=70℃とした。この条件下で測定を行い、温度-見掛け粘度曲線を得る。得られたスムーズ曲線より150℃での見掛け粘度を求め、それを該試料に対する見掛け粘度とした。次に本発明で用いられる材料について説明する。

【0007】 本発明に用いられる結着樹脂としては、これまでトナー用結着樹脂として使用してきたものが適用できるので、保存性などを考慮して比較的耐熱性を有し、強度を有したのが好ましい。具体的には、ポリスチレン、ポリクロロエチレン、ポリビニルトルエンなどのスチレン及びその置換体の単重合体；スチレン-パークロロスチレン共重合体、スチレン-プロピレン共重合体、スチレン-ビニルトルエン共重合体、スチレン-ビニルナフタリン共重合体、スチレン-アクリル酸メチル共重合体、スチレン-アクリル酸エチル共重合体、スチレン-アクリル酸ブチル共重合体、スチレン-アクリル酸オクチル共重合体、スチレン-メタクリル酸メチル共重合体、スチレン-メタクリル酸エチル共重合体、スチレン-メタクリル酸ブチル共重合体、スチレン- $\alpha$ -クロルメタクリル酸メチル共重合体、スチレン-アクリロ

ニトリル共重合体、スチレンービニルメチルエーテル共重合体、スチレンービニルエチルエーテル共重合体、スチレンービニルメチルケトン共重合体、スチレンーブタジエン共重合体、スチレンーイソプレン共重合体、スチレンーアクリロニトリルーインデン共重合体、スチレンーマレイン酸共重合体、スチレンーマレイン酸エステル共重合体などのスチレン系共重合体；ポリメチルメタクリレート、ポリブチルメタクリレート、ポリ塩化ビニル、ポリ酢酸ビニル、ポリエチレン、ポリプロピレン、ポリエステル、ポリビニルブチルブチラールポリアクリル酸樹脂、ロジン、変性ロジン、テルペン樹脂、フェノール樹脂、脂肪族または、脂環族炭化水素樹脂、芳香族系石油樹脂、塩素化パラフィン、パラフィンワックスなどがあげられ、これらは、単独であるいは2種以上混合して使用してもよいが、本発明においては軟化点が95℃以上のものが好ましい。溶融混練した結着剤の軟化点が95℃以下であると、着色剤及び離型剤などとともに溶融混練して得るトナーの150℃での貯蔵弾性率G'、及び損失弾性率G''がそれぞれ $10^4$  dyne/cm<sup>2</sup>以上で、かつ見掛け粘度が $0.1 \sim 5 \times 10^3$  Pa·secであるという条件を得ることが極めてむづかしい。

【0008】また本発明で用いられる顔料及び染料は、従来から使用されてきた顔料、染料、の全てが適用できる。具体的には、群青、ニグロシン染料、アニリンブルー、カルコオイルブルー、ビクトリアブルー、デュボンオイルレッド、キノリンイエロー、メチレンブルークロリド、フタロシアニンブルー、フタロシアニングリーン、ローダミン6Gレーキ、キナクリドン、ベンジジンイエロー、マラカイトグリーン、ハンザイエローG、マラカイトグリーンヘキサレート、オイルブラック、アゾ

#### シアン

結着樹脂	ポリエステル系重合体 (軟化点97℃)	97部
離型剤	低分子量ポリプロピレン	3部
着色剤	フタロシアニンブルー	2部
帯電制御剤	サリチル酸亜鉛塩	2部

#### マゼンタ

結着樹脂	ポリエステル系重合体 (軟化点97℃)	97部
離型剤	低分子量ポリプロピレン	3部
着色剤	チオインジゴ系顔料	2部
帯電制御剤	サリチル酸亜鉛塩	2部

#### イエロー

結着樹脂	ポリエステル系重合体 (軟化点97℃)	97部
離型剤	低分子量ポリプロピレン	3部
着色剤	モノアゾイエロー	5部
帯電制御剤	サリチル酸亜鉛塩	2部

上記組成の混合物を3本ロールを用い溶融混練した。冷

\*ジスアゾ系染顔料、トリスアゾ系染顔料などがあげられる。

【0009】極性制御剤としては、ニグロシン系染料、4級アンモニウム塩、塩基性染料、アミノ基を有するポリマー、含クロムアゾ染料、サリチル酸誘導体の金属塩などがあげられる。

【0010】離型剤としては、低分子量のポリエチレン、ポリプロピレンなどの合成ワックス類の他、キャンデリラワックス、カルナウバワックス、ライスワックス、木ろう、ホホバ油などの植物系ワックス類、ミツロウ、ラノリン、鯨ロウなどの動物系ワックス類、モンタンワックス、オゾケライトなどの鉱物系ワックス類、硬化ヒマシ油、ヒドロキシステアリン酸、脂肪酸アミド、フェノール脂肪酸エステルなどの油脂系ワックス類などが挙げられる。また、本発明のトナーには、上記成分の他に必要に応じてトナーの熱特性、電気特性、物理特性などを調整する目的で各種の可塑剤（フタル酸ジブチル、フタル酸ジオクチルなど）、電気抵抗調整剤（酸化スズ、酸化鉛、酸化アンチモンなど）などの助剤を添加することも可能である。

【0011】また、本発明のトナーには、必要に応じて、上記のトナー用樹脂及び着色剤以外の添加剤を混合してもよい。該添加剤としては、例えばコロイダルシリカ、酸化チタン、酸化アルミニウムなどの流動化剤がある。

#### 【0012】

【実施例】以下に実施例により本発明を更に詳細に説明する。尚、部は重量部を表す。

#### 実施例1

以下の処方でトナーを作成した。

50 却後ハンマーミルを用いて粗粉碎し、次いでエアージェ

ット方式による微粉砕機で微粉砕した。得られた微粉砕品を分級して平均粒径を $11\mu\text{m}$ とした。本粒子100部に対して、コロイダルシリカ0.2部を添加混合してトナーを得た。ここで、各トナーのレオロジー特性を表1に示す。

\*す。

【0013】

【表1】

表 1

トナー	G' (dyne/cm <sup>2</sup> )	G'' (dyne/cm <sup>2</sup> )	見掛け粘度 (Pa・sec)
シアン	$9 \times 10^4$	$1 \times 10^6$	1500
マゼンタ	$9 \times 10^4$	$1 \times 10^5$	1200
イエロー	$9 \times 10^4$	$1 \times 10^5$	1200

【0014】これらのトナーのそれぞれをリコー社製マイリコピーM5に入れ反転現像を行い、画像を出したところ、あざやかな色調でかつOHPを使用した時のスクリーン上での色再現性も良好であった。また、1万枚のランニング後においても感光体や現像スリーブ、ブレードにフィルミングや固着が見られず良好な画像が維持された。

【0015】次に重ね現像について説明する。第1図に重ね合わせによるカラー画像を得るための全体の構成図の1例を示す。ここで、11は有機感光体、12はコロナ帯電器、13はレーザー光学系、14、15、16は各々イエロー、マゼンタ、シアンのトナーが入っている現像器、17は転写用部材、18はクリーニング部材である。この装置を用いて以下に述べる方法により画像形成を行った。感光体11（直径150mmを矢印の向きに周速94mm/secで回転させながら帯電部材12で感光体11を-850Vに帯電する。次にレーザー光学系13により非画像部-850V、画像部-100Vの静電潜像を形成する。また、この静電潜像の形成にはパルス幅変調方式によりレーザービームスポット径が8段階に制御されているものを用いた。この静電潜像を現像ギャップ100 $\mu\text{m}$ 、現像バイアス-750Vとしたイエロー現像器により現像し、次いでこの感光体11上にマゼンタ色の現像する為に続けて帯電部材12により再度-850Vに帯電し、レーザー光学系10により静電

潜像を形成した。この静電潜像を現像ギャップ100 $\mu\text{m}$ 、現像バイアス-750Vとしたマゼンタ現像器により現像した。最後にシアン色の現像を上記と同様に実施した。但し、イエロートナー部にマゼンタトナーが重なる部分への光書き込みは予め画像処理によって避けられている。

【0016】以上の様に感光体11の上で少なくとも2色を重ねたトナー像を転写部材17により転写紙へ転写し、定着したところイエロー、マゼンタ、シアンの各単色部分はもちろん、それらが混合された赤、緑、青の各混合色部分ともトナー付着量に応じた階調再現性の良いきめの細かい画像を得ることができ、そのOHPを使用した時のスクリーン上での色再現性も良好であった。

【0017】比較例1

実施例と同じ組成の混合物を2本ロールを用い熔融混練した。冷却後ハンマーミルを用いて粗粉砕し、次いでエアージェット方式による微粉砕機で微粉砕した。得られた微粉砕品を分級して平均粒径を $11\mu\text{m}$ とした。本粒子100部に対して、コロイダルシリカ0.2部を添加混合してトナーを得た。ここで、各トナーのレオロジー特性を表2に示す。

【0018】

【表2】

表 2

トナー	G' (dyne/cm <sup>2</sup> )	G'' (dyne/cm <sup>2</sup> )	見掛け粘度 (Pa・sec)
シアン	9×10 <sup>4</sup>	1×10 <sup>5</sup>	7700
マゼンタ	9×10 <sup>4</sup>	1×10 <sup>5</sup>	7500
イエロー	9×10 <sup>4</sup>	1×10 <sup>5</sup>	7400

これらのトナーを実施例1と同様に画像出しを行ったところ、色再現性が不良であった。 \* 【0019】比較例2

## シアン

結着樹脂	ポリエステル系重合体 (軟化点81℃)	97部
離型剤	低分子量ポリプロピレン	3部
着色剤	フタロシアニンブルー	2部
帯電制御剤	サリチル酸亜鉛塩	2部

## マゼンタ

結着樹脂	ポリエステル系重合体 (軟化点81℃)	97部
離型剤	低分子量ポリプロピレン	3部
着色剤	チオインジゴ系顔料	3部
帯電制御剤	サリチル酸亜鉛塩	2部

## イエロー

結着樹脂	ポリエステル系重合体 (軟化点81℃)	97部
離型剤	低分子量ポリプロピレン	3部
着色剤	モノアゾイエロー	5部
帯電制御剤	サリチル酸亜鉛塩	2部

上記組成の混合物を3本ロールを用い溶融混練し、冷却後ハンマーミルを用いて粗粉碎し、次いでエアージェット方式による微粉碎機で微粉碎した。得られた微粉碎品を分級して平均粒径を11μmとした。本粒子100部に対し※

※で、コロイダルシリカ0.2部を添加混合してトナーを得た。ここで、各トナーのレオロジー特性を表3に示す。 【0020】 【表3】

表 3

トナー	G' (dyne/cm <sup>2</sup> )	G'' (dyne/cm <sup>2</sup> )	見掛け粘度 (Pa・sec)
シアン	9×10 <sup>3</sup>	1×10 <sup>4</sup>	0.08
マゼンタ	9×10 <sup>3</sup>	1×10 <sup>4</sup>	0.08
イエロー	9×10 <sup>3</sup>	1×10 <sup>4</sup>	0.08

これらのトナーを実施例1と同様に画像出しを行ったところ、オフセット現象が発生した。

## 【0021】比較例3

比較例2と同じ組成の混合物を2本ロールを用い溶融混

練した。冷却後ハンマーミルを用いて粗粉碎し、次いでエアージェット方式による微粉碎機で微粉碎した。得られた微粉碎品を分級して平均粒径を11μmとした。本粒子100部に対して、コロイダルシリカ0.2部を添加混合し

てトナーを得た。ここで、各トナーのレオロジー特性を表4に示す。

【0022】

【表4】

表 4

トナー	G' (dyne/cm <sup>2</sup> )	G'' (dyne/cm <sup>2</sup> )	見掛け粘度 (Pa・sec)
シアン	9×10 <sup>3</sup>	1×10 <sup>4</sup>	5500
マゼンタ	9×10 <sup>3</sup>	1×10 <sup>4</sup>	5500
イエロー	9×10 <sup>3</sup>	1×10 <sup>4</sup>	5500

これらのトナーを実施例1と同様に画像出しを行ったところ、鮮やかな色調であったが、OHPを使用した時のスクリーン上での色再現性は悪く、黒ずんでいた。また、1万枚のランニング後においても感光体や現像スリーブ、ブレードにフィルミングが若干発生しており、わずかながら地肌汚れが観測された。また、実施例と同様にトナーの重ね合わせを行なったところ、混色部分でのトナー付着量に応じた階調再現性が得られず、またOHPを使用した時のスクリーン上での色再現性も不良であった。

【0023】上述したYMCに加えて第4色の黒色トナーの現像器19を用い、いわゆる墨入れを本来YMC3色で重なる部分へ実施すれば実用的なフルカラー画像を得ることができる。

【0024】

【発明の効果】本発明により、透光性や色再現性に優れ、かつオイルレスでテフロンローラーに適応できるト

ナーを得ることができた。また、感光体、現像スリーブなどに対するフィルミングを起こさないトナーを得ることができた。

【図面の簡単な説明】

【図1】本発明に係るトナーを用いて、重ね合わせによるカラー画像を得るための構成図の1例である。

【符号の説明】

- 11 有機感光体
- 12 コロナ帯電器
- 13 レーザー光学系
- 14、15、16、19 イエロー、マゼンタ、シアン、及び黒色のトナーが入っている現像器
- 17 転写用部材
- 18 クリーニング部材
- 20 現像ローラー
- 30 トナー帯電部材
- 40、50 トナー攪拌稼動部材

【図1】

